

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as Express Mail, Airbill No. EV 354 228 409 US, in an envelope addressed to: MS Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: July 18, 2003

Signature

(Anthony A. Laurentano)

Docket No.: TOW-031  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Hiroshi Akita, *et al.*

Application No.: NEW APPLICATION

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: PROTON CONDUCTIVE SOLID POLYMER  
ELECTROLYTE AND METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

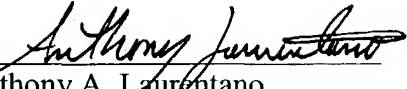
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-209258	July 18, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 12-0080, under Order No. TOW-031 from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: July 18, 2003

Respectfully submitted,

By   
Anthony A. Laurentano  
Registration No.: 38,220  
LAHIVE & COCKFIELD, LLP  
28 State Street  
Boston, Massachusetts 02109  
(617) 227-7400  
(617) 742-4214 (Fax)  
Attorney/Agent For Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

TCW-031

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月18日

出願番号

Application Number:

特願2002-209258

[ST.10/C]:

[JP2002-209258]

出願人

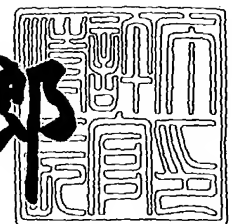
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035377

【書類名】 特許願

【整理番号】 PCQ16696HK

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02  
C08G 73/18

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 秋田 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 小宮 輝亮

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100116676

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮寺 利幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001834

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【包括委任状番号】 0206309

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】

プロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性基を有する有酸性基高分子と、ポリベンズイミダゾールとを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質であって、

前記有酸性基高分子は、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーを溶解する溶媒に溶解可能な物質であり、

かつ前記有酸性基高分子と前記ポリベンズイミダゾールとが相溶化していることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項2】

請求項1記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記有酸性基高分子は、ポリリン酸に溶解可能な物質であることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項3】

請求項1または2記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記有酸性基高分子の酸性基が、該有酸性基高分子1gあたりに $3 \times 10^{-3}$ mol以上存在することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項4】

酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法であって、

有酸性基高分子と、重合によってポリベンズイミダゾールを生成するモノマーとを溶媒に溶解し、前記モノマーを重合させてポリベンズイミダゾールとするとともに、該ポリベンズイミダゾールと前記有酸性基高分子とを相溶化させて相溶化高分子とする第1工程と、

前記相溶化高分子と前記溶媒とを分離する第2工程と、

を有することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】

請求項 4 記載の製造方法において、前記溶媒としてポリリン酸を使用することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載の製造方法において、前記有酸性基高分子として該有酸性基高分子 1 g 当たり  $3 \times 10^{-3}$  mol 以上の酸性基を有する高分子を使用することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 7】

請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、酸の存在下に前記モノマーを脱水縮合することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 8】

請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記モノマーとして芳香族テトラミンと芳香族二塩基酸との混合物を使用することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 9】

請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記モノマーとして芳香核に結合した 1 対のアミノ基とカルボキシレートエステル基とを有し、かつ 1 対の前記アミノ基が互いにオルト位に位置する芳香族化合物を使用することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池や、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等をはじめとする電気化学セルに使用されるプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、燃料電池では、水素を含有する燃料ガスが供給されるアノード側電極と、空気等の酸素含有ガスが供給されるカソード側電極との間に電解質が介装さ

れている。この電解質は、燃料ガス中の水素がアノード側電極上で電離することによって生成した水素イオン（プロトン）をカソード側電極側に移動させる役割を担う。換言すれば、燃料電池においては、電解質はプロトン伝導体である。

【0003】

燃料電池の電解質としての機能を営むプロトン伝導体の一例としては、パーフルオロスルホン酸高分子膜を湿潤化したものが広汎に知られているが、この膜におけるプロトン伝導度は、該膜が乾燥するほど低下する。このため、燃料電池の発電特性を維持するべく、燃料ガスや酸素含有ガスに水蒸気を含ませて膜に継続的に水分を補給するとともに、燃料電池の内部に冷却媒体を供給して運転温度を80～90℃に保持することによって、該膜が乾燥することを回避するようにしている。

【0004】

しかしながら、この場合、ガスに水蒸気を含ませるための加湿器や、燃料電池を効率よく冷却させるべく多量の冷却媒体を循環させるための大規模な冷却システムが必要である。結局、燃料電池システム全体が大型化するという不具合がある。

【0005】

そこで、近年では、ポリベンズイミダゾール等の塩基性固体高分子を母材とし、該母材にリン酸等の液体状無機強酸が含浸されてなる複合電解質（米国特許第5,525,436号公報および特表平11-5032.62号公報参照）や、メタ型ポリアニリンを母材として同様に構成された複合電解質（特開2001-160407号公報参照）が提案されている。

【0006】

2種の前記複合電解質は、乾燥状態であってもプロトン伝導度が高い。このため、加湿器が不要である。しかも、燃料電池の運転温度を高く設定することが可能となるので、冷却システムも小規模なものでよい。したがって、燃料電池システムを簡素な構成でかつ小型化することができるという利点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】



ところで、周知のように、燃料電池を運転した際には $H_2O$ が生成する。燃料電池の始動時や低出力運転時等、比較的低温で運転される際には、 $H_2O$ は液状水となる。

## 【0008】

一方、リン酸は、極めて高い吸水性を有する。したがって、燃料電池の電解質として上記した複合電解質を採用した場合、該燃料電池の運転に伴って生成した $H_2O$ の一部がリン酸に吸収される。特に、始動時や低出力運転時等の低温運転時には、リン酸は液状水を吸収するので、該リン酸の濃度が低下するとともに、量が増大する。この量が複合電解質の母材が保持可能な量を超えると、該複合電解質からリン酸が滲出し始める。

## 【0009】

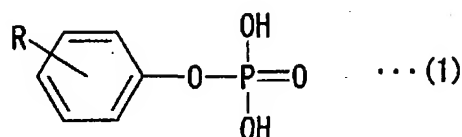
滲出したリン酸は、アノード側電極に燃料ガスを供給するための燃料ガス流路や、カソード側電極に酸素含有ガスを供給するための酸素含有ガス流路を介して燃料電池の系外へと排出される。すなわち、リン酸が流出し、かつ複合電解質の母材中に残留したリン酸の濃度が低下する。したがって、複合電解質のプロトン伝導度が低下し、結局、燃料電池の内部抵抗が上昇して該燃料電池の発電特性が低下してしまうという不具合を招く。

## 【0010】

このようなリン酸の吸水性を改善させるべく、米国特許第6,124,060号公報および特開2000-38472号公報では、以下のような提案がなされている。すなわち、まず、リン酸( $OP(OH)_3$ )が有する $-OH$ 基の $H$ を、下記の化学式(1)、(2)のように、フェニル基を有する官能基に置換して置換酸とする。なお、化学式(1)、(2)において、 $R$ は、 $H$ 、炭素原子数が1～5であるアルキル基、ハロゲン基、またはニトロ基を表す。

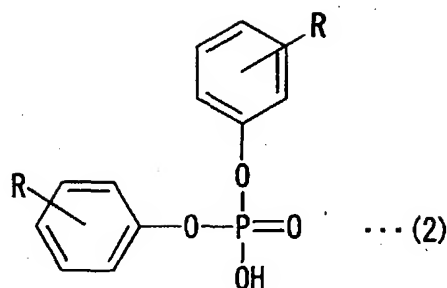
## 【0011】

## 【化1】



【0012】

【化2】



【0013】

そして、この置換酸を、イミダゾール環を有する高分子に含浸して複合電解質（プロトン伝導性高分子固体電解質）とする。

【0014】

この置換酸は、リン酸に比して吸水性が低い。このため、置換酸の量が増えることや濃度が低下することを回避することができる。

【0015】

しかしながら、特に、上記したような低温運転時等、多量の液状水が生成することが懸念される条件下で運転される場合であっても、プロトン伝導に寄与する成分を保持する能力に優れた電解質が希求されている。

【0016】

プロトン伝導性を示す物質としては、酸性を呈させる官能基である酸性基が結合した有酸性基有機化合物が挙げられる。そして、有酸性基有機化合物が水に溶出する度合いを低下させるためには、当該有酸性基有機化合物同士を重合させ、有酸性基高分子とすることが想起される。

【0017】

ところで、運転条件が低温であっても高温低湿度であってもプロトン伝導度を互いに略同等とするためには、有酸性基高分子 1 g 当たりに含まれる酸性基のモル数が大きくなければならない。具体的には、パーフルオロスルホン酸高分子 1 g 当たりには、酸性基が  $9 \times 10^{-4}$  mol 含まれているが、これに比して数倍の量が必要である。

## 【0018】

しかしながら、酸性基のモル数を大きくすると、有酸性基高分子が水溶性を呈するようになる。したがって、酸性基のモル数を過度に大きくすると、低温運転等で生成した液状水に有酸性基高分子が溶解し、結局、燃料電池の発電特性が低下することになる。

## 【0019】

有酸性基高分子が水溶性を呈することを抑制する方策としては、有酸性基高分子と塩基性高分子とをブレンドすることが想起される。このようなブレンド高分子は、一般的には、J. Kerres らが Solid State Ionics の 1999 年版第 12 5 巻第 243 頁～第 249 頁で報告しているように、有酸性基高分子と塩基性高分子とを有機溶媒中でブレンドすることによって得られる。

## 【0020】

しかしながら、上記のように、運転条件が低温であっても高温低湿度であってもプロトン伝導度を互いに略同等とするべく、1 g 当たりに含まれる酸性基のモル数が大きい有酸性基高分子を使用して同様の操作を行うと、有機溶媒中での酸-塩基相互作用によってゲル化が引き起こされるので、有酸性基高分子と塩基性高分子とのブレンドが十分に進行しないという不具合がある。

## 【0021】

このように、酸性基のモル数が大きい有酸性基高分子と塩基性高分子とを含有する物質を作製することには困難を窮めている。

## 【0022】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、プロトン伝導に寄与する有酸性基高分子を保持する能力に優れ、このために電気化学セルの特性を確保することが可能なプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0023】

## 【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明は、酸性基を有する有酸性基高分子と、ポリベンズイミダゾールとを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質であって

前記有酸性基高分子は、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーを溶解する溶媒に溶解可能な物質であり、

かつ前記有酸性基高分子と前記ポリベンズイミダゾールとが相溶化していることを特徴とする。なお、本発明における「相溶化高分子」とは、有酸性基高分子と塩基性高分子とが相分離することなく互いに混和している高分子を意味する。

【0024】

このような相溶化高分子を含有するプロトン伝導性高分子固体電解質では、有酸性基高分子が液体中に溶出し難くなる。このため、運転条件によっては液状水が生成する燃料電池の電解質として使用される場合であっても、有酸性基高分子が液状水に溶出することが著しく抑制される。したがって、燃料電池の発電特性が低下することを回避することができる。しかも、相溶化することによってプロトン伝導度が低下することもない。

【0025】

また、このプロトン伝導性高分子固体電解質は、乾燥状態であっても優れたプロトン伝導度を示す。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質を燃料電池に使用する場合であれば、保湿器等の付加設備が不要となるので、燃料電池システムの小型化を図ることも可能となる。

【0026】

なお、モノマーからポリベンズイミダゾールへの重合は、ポリリン酸中で行われることが一般的である。このため、有酸性基高分子としては、ポリリン酸に溶解可能な物質であることが好ましい。

【0027】

さらに、有酸性基高分子は、その酸性基が、該有酸性基高分子1 gあたりに $3 \times 10^{-3}$  mol以上存在するものであることが好ましい。このような有酸性基高分子は、ポリリン酸等に容易に溶解する上、プロトン伝導性高分子固体電解質のプロトン伝導度を確保することもできるからである。

【0028】

また、本発明は、酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分

子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法であって、

有酸性基高分子と、重合によってポリベンズイミダゾールを生成するモノマーとを溶媒に溶解し、前記モノマーを重合させてポリベンズイミダゾールとするとともに、該ポリベンズイミダゾールと前記有酸性基高分子とを相溶化させて相溶化高分子とする第1工程と、

前記相溶化高分子と前記溶媒とを分離する第2工程と、  
を有することを特徴とする。

【0029】

この製造方法においては、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーを溶解することが可能な溶媒に有酸性基高分子を溶解する。溶媒中に溶解した有酸性基高分子とモノマーとは、酸-塩基相互作用によって互いに吸着し合う。このため、該有酸性基高分子と、モノマーが重合することによって生成したポリベンズイミダゾールとの相溶化が容易に進行するので、相溶化高分子を容易かつ簡便に製造することができる。

【0030】

なお、溶媒の好適な例としては、ポリリン酸を挙げることができる。

【0031】

そして、ポリリン酸をはじめとする溶媒に溶解し易い有酸性基高分子の好適な例としては、該有酸性基高分子1gあたりに $3 \times 10^{-3} \text{mol}$ 以上の酸性基を有する高分子を挙げることができる。しかも、このような有酸性基高分子を使用した場合、優れたプロトン伝導度を有するプロトン伝導性高分子固体電解質を得ることができる。

【0032】

ここで、前記モノマーを重合するには、例えば、酸の存在下に前記モノマーを脱水縮合するようにすればよい。

【0033】

脱水縮合することによって重合可能なモノマーの好適な例としては、芳香族テトラミンと芳香族二塩基酸との混合物を挙げることができる。または、芳香核に結合した1対のアミノ基とカルボキシレートエステル基とを有し、かつ1対の前

記アミノ基が互いにオルト位に位置する芳香族化合物であってもよい。

【0034】

勿論、このようなモノマーを他の方法で重合させるようにしてもよい。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

【0036】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質を、図1に示す。このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、酸性基を有する有酸性基高分子と、ポリベンズイミダゾールとが相溶化された相溶化高分子を含有する。ここで、「酸性基」とは、「該酸性基が結合した高分子に酸性を呈させる基」を表す。すなわち、有酸性基高分子は、酸性を示す。

【0037】

有酸性基高分子としては、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーを溶解する溶媒に溶解可能なものが選定される。後述するように、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーは、該モノマーを溶媒に溶解した後に重合される。したがって、この溶媒に溶解するものでなければ、相溶化高分子を生成することができないからである。

【0038】

通常、ポリベンズイミダゾールの合成は、ポリリン酸中で遂行される。ポリリン酸に溶解する有酸性基高分子の好適な例としては、当該有酸性基高分子1g 당たりに含まれる有酸性基のモル数が $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 以上であるものを挙げることができる。

【0039】

しかも、このように比較的多くの有酸性基を有する有酸性基高分子を含有するプロトン伝導性高分子固体電解質10を、例えば、燃料電池の電解質とした場合、低温多湿または高温低湿度のいずれの条件下で該燃料電池を運転しても、プロトン伝導度を互いに略同等とすることができる。なお、より好ましい有酸性基の

モル数は、 $4 \times 10^{-3} \text{mol}$  以上である。

【0040】

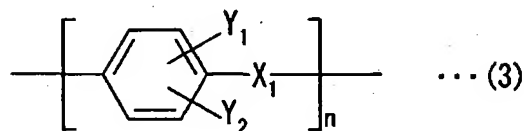
該有酸性基高分子の繰返し単位は、特に限定されるものではないが、芳香族化合物、複素環化合物、フッ素化合物、無機系化合物を好適な例として挙げる事ができる。

【0041】

有酸性基高分子の具体例としては、下記の化学式(3)～(8)に示される物質が挙げられる。

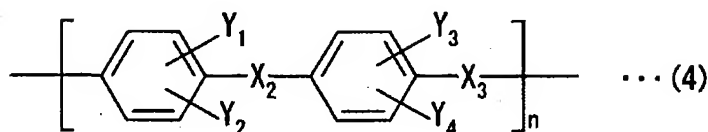
【0042】

【化3】



【0043】

【化4】

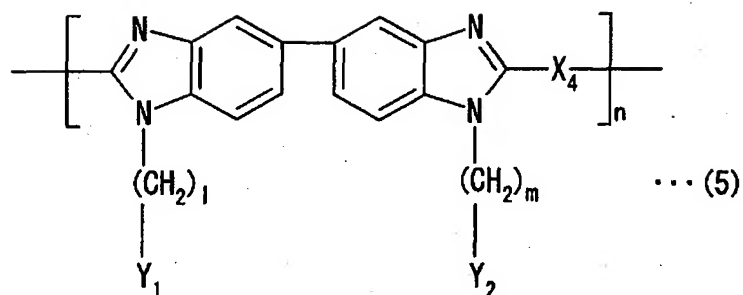


【0044】

化学式(3)、(4)において、X1、X2、X3は、S、SO<sub>2</sub>、O、CO、CH<sub>2</sub>のいずれかである。X2およびX3は、互いに同一のものであってもよいし、相違するものであってもよい。一方、Y1、Y2、Y3、Y4の少なくとも1つは、SO<sub>3</sub>H、OPO(OH)<sub>2</sub>またはPO(OH)<sub>2</sub>のいずれかである。Y1とY2、Y3とY4は、高分子の主鎖結合に関与していない位置であれば、どの位置に結合していてもよい。なお、以下の説明において、官能基が同一である場合には同一の記号で表すものとする。

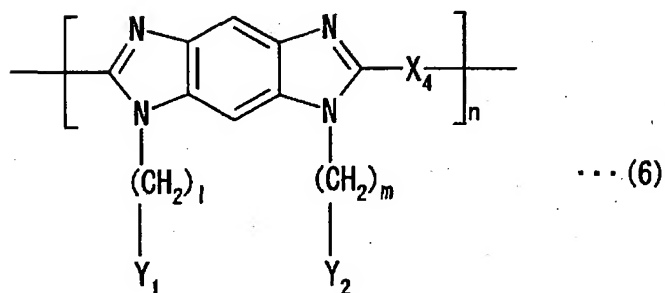
【0045】

【化 5】



【 0 , 0 4 6 】

【化 6】

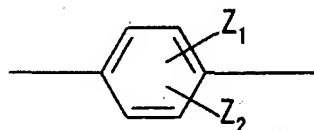


【 0 0 4 7 】

化学式(5)、(6)において、 $l$ 、 $m$ は1～10の整数であり、同数であってもよいし、別の数であってもよい。また、 $X_4$ は、下記のいずれかの化合物である。

【 0 0 4 8 】

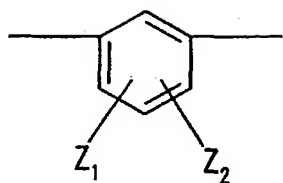
【化 7】



【 0 0 4 9 】



【化 8】

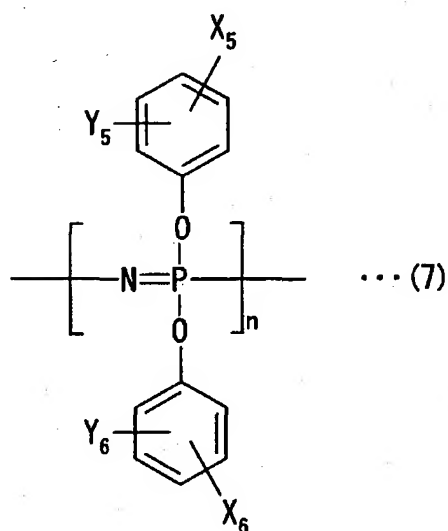


【0050】

ここで、Z1、Z2は、H、SO<sub>3</sub>H、OPO(OH)<sub>2</sub>またはPO(OH)<sub>2</sub>の中から互いに独立して選定された官能基である。

【0051】

【化 9】

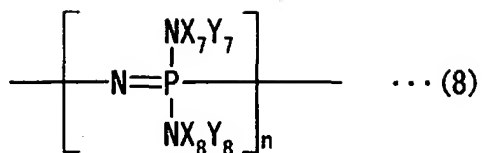


【0052】

化学式(7)において、X5はSO<sub>3</sub>Hであり、X6はHまたはSO<sub>3</sub>Hのいずれか一方である。また、Y5、Y6は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、F、Cl、Brの中から互いに独立して選定された官能基である。

【0053】

【化10】



【0054】

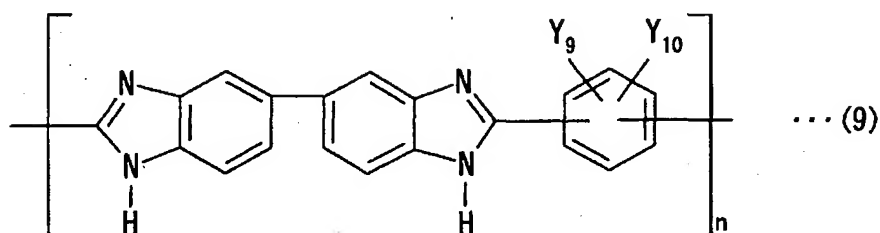
化学式(8)において、X7は $(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$  ( $m=1\sim 10$ の整数)であり、X8は、 $(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$  ( $m=1\sim 10$ の整数)、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$  (フェニル基：以下、Phとも表記する)のいずれかである。また、Y7、Y8は、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、Phの中から互いに独立して選定された官能基である。

【0055】

一方、ポリベンズイミダゾールは、繰り返し単位中にベンズイミダゾールを有するものであり、具体的には、下記の化学式(9)～(15)に示す物質が挙げられる。

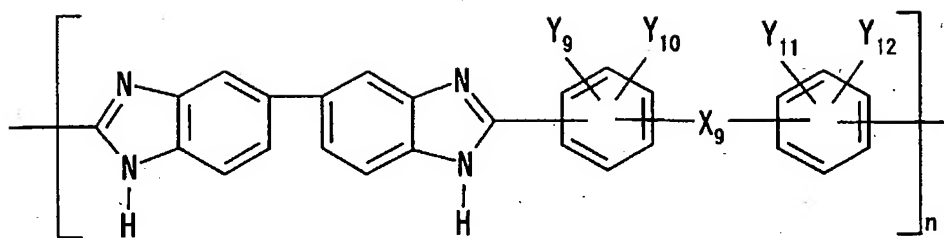
【0056】

【化11】



【0057】

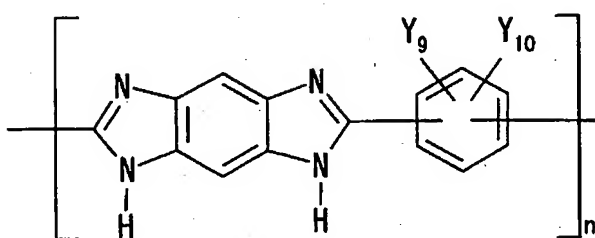
【化 1 2】



... (10)

【0058】

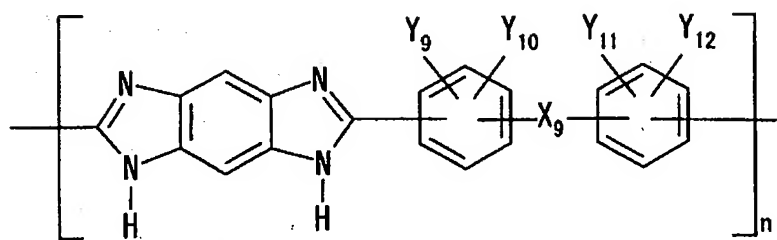
【化 1 3】



... (11)

【0059】

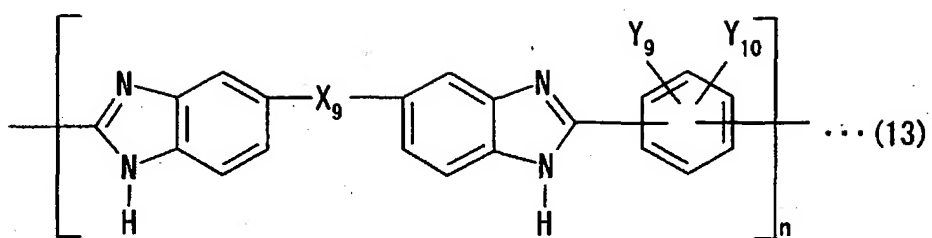
【化 1 4】



... (12)

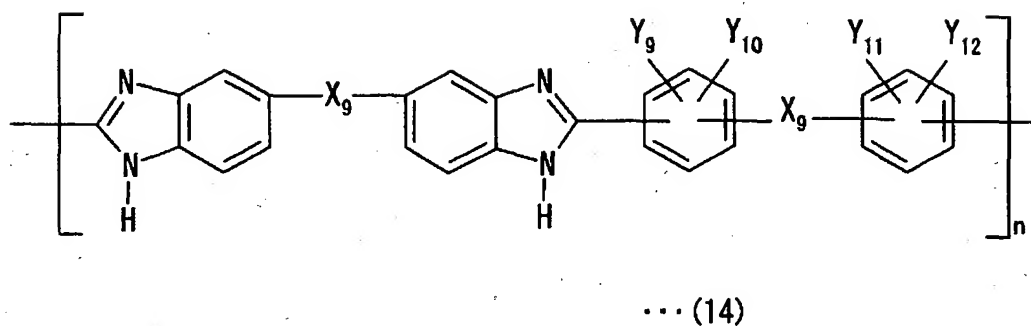
【0060】

【化15】



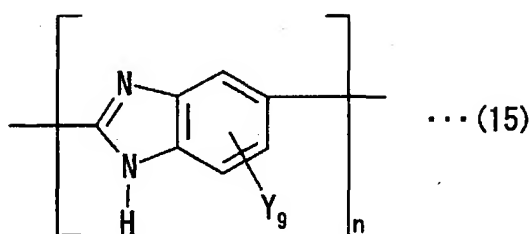
【0061】

【化16】



【0062】

【化17】



【0063】

化学式(9)～(15)において、X9は、O、S、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、COであり、Y9～Y12は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、F、Cl、I、Br、Phの中から互いに独立して選定された官能基である。

【0064】

プロトン伝導性高分子固体電解質10は、以上の成分からなる相溶化高分子の

他、スルホン酸基を有するスルホン化ポリケトン等、プロトン伝導性を有する高分子を含有するものであってもよい。

## 【0065】

このように構成されたプロトン伝導性高分子固体電解質10を燃料電池の電解質とした場合、該燃料電池のアノード側電極に水素を含有する燃料ガスが供給されるとともに、カソード側電極に酸素を含有する酸素含有ガスが供給される。この際、アノード側電極では、水素がプロトンと電子とに電離する。

## 【0066】

このうち、電子は、燃料電池系外に取り出されて外部負荷を付勢する直流の電気エネルギーとして使用された後、カソード側電極に到達する。一方、プロトンは、プロトン伝導性高分子固体電解質10の一端面に到達する。上記した塩基性高分子はいずれもプロトン伝導性を有し、しかも、有酸性基高分子がプロトンの移動を支援するので、プロトンは、該プロトン伝導性高分子固体電解質10の他端面まで容易に移動し、カソード側電極に到達する。そして、プロトン、電子およびカソード側電極に供給された酸素含有ガス中の酸素がともに反応することによって、 $H_2O$ が生成する。

## 【0067】

例えば、燃料電池の始動時等、該燃料電池を低温で運転する際には、 $H_2O$ は液状水として生成し、プロトン伝導性高分子固体電解質10と接触する。しかしながら、該プロトン伝導性高分子固体電解質10においては、有酸性基高分子が塩基性高分子と相溶化しているので、有酸性基高分子の耐溶出性が著しく向上している。したがって、液状水がプロトン伝導性高分子固体電解質10に接触しても、有酸性基高分子が水に溶出することが著しく抑制される。

## 【0068】

すなわち、本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質10によれば、液状水に接触した場合であっても、有酸性基高分子が水に溶出することが抑制されるので、プロトン伝導度を維持することができる。

## 【0069】

しかも、燃料電池が運転温度に達し、 $H_2O$ が水蒸気として生成するようにな

った場合においても、有酸性基高分子の酸性基が所定のモル数以上で存在するので、プロトン伝導度が低下することを回避することもできる。換言すれば、燃料電池を高温低湿度状態で運転する場合のプロトン伝導度を、液状水が生成する条件下で運転する際のプロトン伝導度と略同等とすることができる。

## 【0070】

さらに、このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、後述するように、乾燥状態であっても、広い温度範囲で優れたプロトン伝導度を示す。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質10を燃料電池に使用した場合、保湿器等の付加設備が特に必要でなくなる。したがって、燃料電池システムの小型化を図ることもできる。

## 【0071】

なお、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等、燃料電池以外の電気化学セルであっても、固体電解質として該プロトン伝導性高分子固体電解質10を使用することができることは勿論である。

## 【0072】

次に、プロトン伝導性高分子固体電解質10の製造方法につき、そのフローチャートである図2を参照して説明する。この製造方法は、原材料を溶媒に溶解して前記原材料中に含まれるモノマーを重合させるとともに固体状の相溶化高分子を得る第1工程S1と、ポリリン酸と相溶化高分子とを分離する第2工程S2と、分離した相溶化高分子を所定の形状に成形する第3工程S3とを有する。

## 【0073】

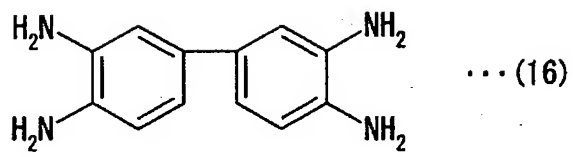
まず、第1工程S1において、ポリベンズイミダゾールの原材料であるモノマーとをポリリン酸等の溶媒に溶解する。

## 【0074】

ここで、モノマーの好適な例としては、以下の化学式(16)～(18)に示すような芳香族テトラミンと、化学式(19)、(20)に示すような芳香族二塩基酸との混合物を挙げることができる。

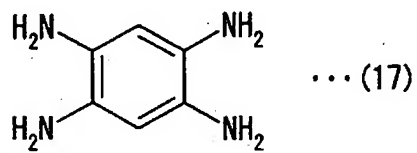
## 【0075】

【化 18】



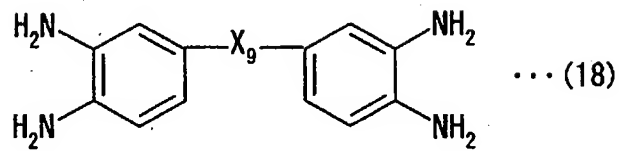
【0076】

【化 19】



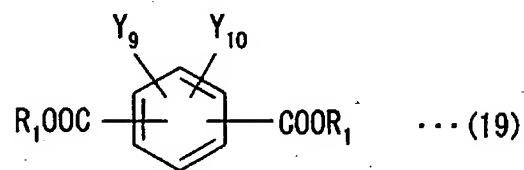
【0077】

【化 20】



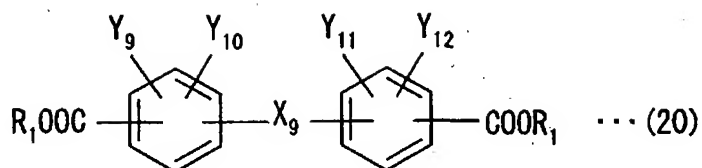
【0078】

【化 21】



【0079】

【化 22】



【0080】

なお、上述したとおり、化学式(16)～(18)におけるX9はO、S、S O<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、またはCOのいずれかであり、Y9～Y12は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、F、Cl、I、Br、Phの中から互いに独立して選定された官能基である。また、化学式(19)、(20)におけるR1は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、またはPhを表す。

【0081】

化学式(16)に示す物質と、化学式(19)、(20)に示す物質とをそれぞれ脱水縮合させることによって、化学式(9)、(10)に示すポリベンズイミダゾールがそれぞれ得られる。この場合、脱水縮合は、塩酸等の酸の存在下に行うようにすればよい。

【0082】

同様に、化学式(17)に示す物質と、化学式(19)、(20)に示す物質とをそれぞれ脱水縮合させれば、化学式(11)、(12)に示すポリベンズイミダゾールがそれぞれ得られる。また、化学式(18)に示す物質と、化学式(19)、(20)に示す物質とをそれぞれ脱水縮合させれば、化学式(13)、(14)に示すポリベンズイミダゾールがそれぞれ得られる。

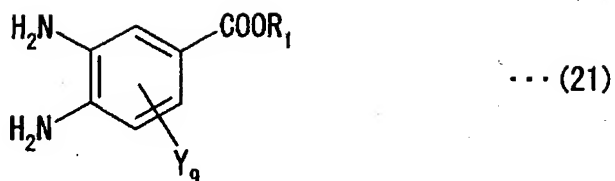
【0083】

モノマーの別の好適な例としては、以下の化学式(21)に示すような芳香族化合物を挙げることができる。この芳香族化合物は、芳香核に結合した1対のアミノ基とカルボキシレートエステル基とを有する。そして、該芳香核において、1対のアミノ基は、互いにオルト位に位置する。なお、化学式(21)におけるR1、Y9は上記したとおりである。

【0084】



【化 23】



【0085】

化学式 (21) に示す物質を脱水縮合させることによって、化学式 (15) に示すポリベンズイミダゾールが得られる。この場合においても、脱水縮合は、塩酸等の酸の存在下に行うようにすればよい。

【0086】

以上において、例えば、モノマーとして塩酸塩を使用すれば、該塩酸塩から分離した塩酸によって脱水縮合が営まれるので、塩酸を特に添加する必要はない。

【0087】

このようなモノマーが溶解した溶媒中に、上記の化学式 (3) ~ (8) に示されるような有酸性基高分子を添加する。

【0088】

溶媒中では、有酸性基高分子と上記したようなモノマーは、溶媒中で弱い力で互いに吸着し合う。この状態で、イソフタル酸等の重合剤を添加すれば塩基性モノマーの脱水縮合が起こり、その結果、塩基性高分子と有酸性基高分子との相溶化高分子が溶媒中で生成し、粒状固体として析出する。

【0089】

次に、第2工程 S2 において、例えば、濾過によって溶媒と相溶化高分子の粒状固体とを分離した後、この粒状固体を乾燥すれば、相溶化高分子の乾性粉末固体が得られる。

【0090】

次に、第3工程 S3 において、膜状成形体を作製する。すなわち、乾性粉末固体を粉碎して微粉末とし、該微粉末を膜形状に圧縮成形する。または、乾性粉末固体を溶融して溶湯とした後、該溶湯を膜形状に射出成形するようにしてもよい。

し、乾性粉末固体を溶媒に溶解し、ガラス板等の平滑な面上にキャストした後、溶媒を揮発等によって除去させることによって膜を形成するようにしてもよい。

【0091】

いずれの方法においても、スルホン酸基を有するスルホン化ポリケトン等、プロトン伝導性を有する高分子をさらに含有させるようにしてもよい。この場合、該高分子を乾性粉末固体とともに粉碎、溶融、または溶解すればよい。

【0092】

上記したような方法によって、相溶化高分子からなる膜、すなわち、プロトン伝導性高分子固体電解質10の膜を形成することができる。

【0093】

以上のようにして、プロトン伝導性高分子固体電解質10からなる膜が得られるに至る。

【0094】

【実施例】

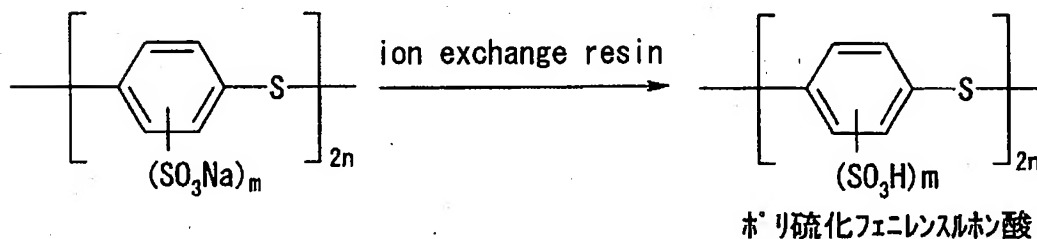
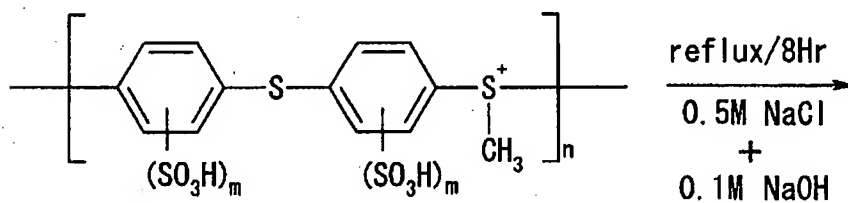
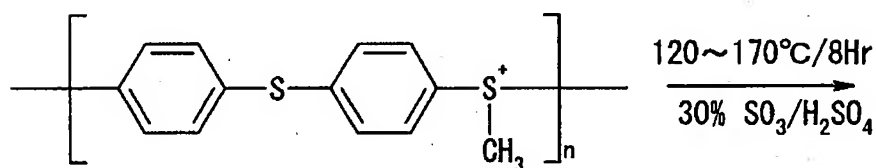
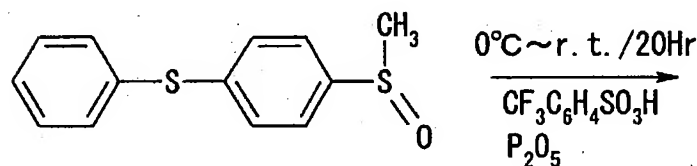
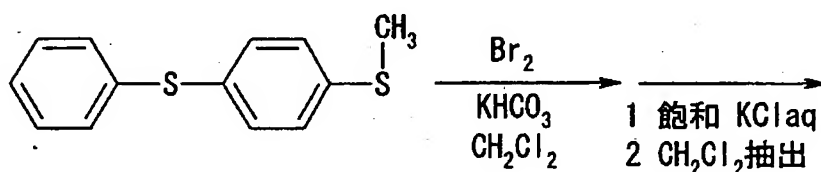
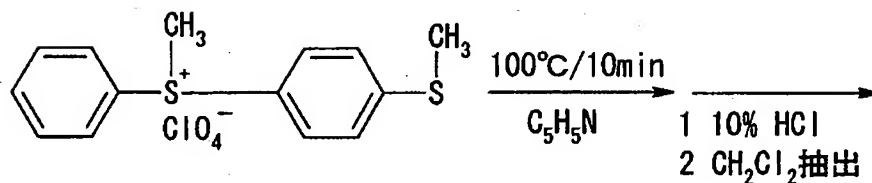
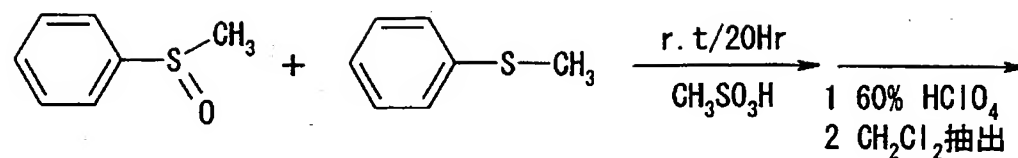
〔実施例1〕

1. ポリ硫化フェニレンスルホン酸（有酸性基高分子）の合成

最初に、以下に示す化学反応式を順序通り行うことにより、有酸性基高分子であるポリ硫化フェニレンスルホン酸を調製した。

【0095】

【化 2 4】



【 0 0 9 6 】

すなわち、まず、メチルフェニルスルホキシド 15 g をアルゴン雰囲気中で 13.3 g のチアニソールに溶解した。この溶液を氷冷しつつメタンスルホン酸 21.4 ml を滴下し、室温にて 20 時間反応させた。

## 【0097】

この溶液を濃度 60 % の過塩素酸 21.4 ml と混合して 1 時間攪拌し、脱イオン水 100 ml と塩化メチレン 100 ml とを加えると、水層と有機層とに分離した。このうち、水層を塩化メチレンで抽出した後、抽出物を有機層に加え、減圧下で塩化メチレンを除去して反応物を得た。

## 【0098】

次に、得られた反応物をピリジン 175 ml に溶解し、30 分攪拌した後に 100℃ に加熱した。放冷後、濃度 10 % の塩酸 1000 ml と混合した。この混合液を塩化メチレンで抽出し、得られた反応物に濃度 10 % の炭酸水素カリウム水溶液 87 ml と、塩化メチレン 100 ml とを添加した。この添加物に、臭素 13.8 g を塩化メチレン 100 ml に溶解した溶液を室温で滴下した。

## 【0099】

さらに、該添加物に塩化カリウム飽和水溶液 200 ml を添加し、塩化メチレンで抽出後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。この乾燥物をさらに真空下に曝露することによって溶媒を揮発除去し、酸性基を有するモノマーを得た。

## 【0100】

このモノマー 20 g をアルゴン雰囲気中で氷冷しながら、トリフルオロメタンスルホン酸 100 g を加えた。さらに、五酸化二リン 10 g を加え、室温にて 20 時間攪拌することでモノマーを重合させた。

## 【0101】

得られた高分子を脱イオン水で洗浄した後、80℃ で真空乾燥した。次いで、アルゴン雰囲気中で濃度 30 % の発煙硫酸 500 g を高分子に加え、120～170℃ で 8 時間反応させて高分子をスルホン化した。

## 【0102】

放冷後、スルホン化した高分子を発煙硫酸ごとエタノール 2000 ml 中に注いで沈殿物を生成させた。この沈殿物を洗浄中和した後、塩化ナトリウムの濃度

が 0.5M (mol/l)、水酸化ナトリウムの濃度が 0.1M である混合水溶液 1000ml に溶解し、8 時間還流した。

## 【0103】

放冷後、48 時間透析処理し、イオン交換樹脂が充填されたカラムを通過させてナトリウムイオンをプロトンに置換した。さらに、水溶液を減圧下で脱水して、有酸性基高分子であるポリ硫化フェニレンスルホン酸の微粉末を得た。該ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン化度は、フェニル基 1 個当たり 1.74 であった。

## 【0104】

## 2. 膜状相溶化高分子の調製

リン酸換算濃度 116% の市販ポリリン酸を Ar 雰囲気下で 120℃ に保持しながら、3,3-ジアミノベンジジン四塩酸塩 1.20g を添加したところ、塩酸が発生した。塩酸の発生が終了した後、上記のようにして得られたポリ硫化フェニレンスルホン酸 2.60g を添加し、8 時間攪拌してポリリン酸に溶解させた。この場合、溶液の粘度が時間の経過とともに上昇するのが確認された。

## 【0105】

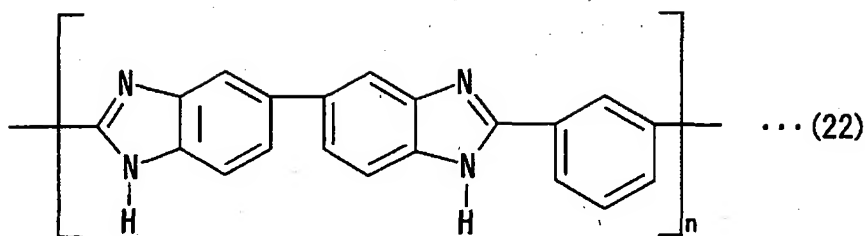
溶液を 160℃ に昇温し、3,3-ジアミノベンジジンの重合剤であるイソフタル酸 0.50g を添加して、160～180℃ で 8 時間重合反応を行わせた。さらに、放冷後、溶液を多量の脱イオン水中に注ぎ、反応物を固化させた。

## 【0106】

析出した微粉末状の固体を水洗した後、80℃ で真空乾燥して、ポリ硫化フェニレンスルホン酸と下記化学式 (22) に示すポリベンズイミダゾールとを含有する粉末状相溶化高分子を得た。

## 【0107】

【化 2 5】



【0 1 0 8】

この相溶化高分子において、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基とポリベンズイミダゾールのNH基との割合は、モル比で3 : 1であった。

【0 1 0 9】

そして、この粉末状相溶化高分子を、ハンドプレス器において137.3 kPaで圧縮成形し、直径6 mm、厚み0.5 mmのディスク状薄膜成形体を得た。これを実施例1とする。

【0 1 1 0】

【実施例2】

ポリリン酸に対する3,3-ジアミノベンジジン、ポリ硫化フェニレンスルホン酸、イソフタル酸の各添加量を、1.10 g、4.00 g、0.46 gとしたことを除いては実施例1に準拠して粉末状相溶化高分子を調製した後、ディスク状薄膜成形体を作製した。これを実施例2とする。なお、実施例2の相溶化高分子において、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基とポリベンズイミダゾールのNH基との割合は、モル比で5 : 1であった。

【0 1 1 1】

【比較例】

実施例1に準拠して、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のみからなるディスク状薄膜成形体を作製した。これを比較例とする。

【0 1 1 2】

### 3. 有酸性基高分子の耐溶出性評価

実施例1、2および比較例の各ディスク状薄膜成形体を脱イオン水に浸漬し、

室温にて24時間放置した。その後、水酸化ナトリウム水溶液にて滴定することによって、脱イオン水中に溶出した酸性基のモル数を定量した。浸漬前後における酸性基の量変化を算出し、浸漬前のディスク状薄膜成形体における有酸性基高分子の割合を100として、ディスク状薄膜成形体に保持されている有酸性基高分子の割合（保持率）を求めた。

## 【0113】

結果を、図3に併せて示す。この図3から、比較例のディスク状薄膜成形体に比して、実施例1、2のディスク状薄膜成形体における保持率が著しく高いことが明らかである。

## 【0114】

## 4. プロトン伝導性の評価

実施例1、2および比較例の各ディスク状薄膜成形体を、真空雰囲気中、80℃にて12時間乾燥した後、各ディスク状薄膜成形体の150℃におけるプロトン伝導度を二端子高周波インピーダンス法にて温度の関数として測定した。結果を図3に併せて示す。図3から、実施例1、2のディスク状薄膜成形体におけるプロトン伝導度が、比較例のディスク状薄膜成形体と略同等であることが諒解される。

## 【0115】

以上の結果から、実施例1、2の相溶化高分子は、有酸性基高分子の保持能力（耐溶出性）に優れ、しかも、乾燥状態であっても優れたプロトン伝導性を有するものであることが明らかである。さらに、相溶化することによってプロトン伝導性が著しく低下することがない。

## 【0116】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質によれば、有酸性基高分子とポリベンズイミダゾールとが相溶化した相溶化高分子を含有しているので、有酸性基高分子が液体中に溶出することが著しく抑制される。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質を、例えば、燃料電池の電解質として使用した場合、液状水が生成する条件下でこの燃料電池が運転されたとしても

、プロトン伝導性高分子固体電解質のプロトン伝導度が低下することが回避される。すなわち、燃料電池の発電特性が低下することを回避することができる。

【0117】

しかも、このプロトン伝導性高分子固体電解質は、乾燥状態であっても優れたプロトン伝導度を示す。このため、燃料電池に使用する場合であれば、保湿器等の付加設備が特に必要なくなるので、燃料電池システムの小型化を図ることもできる。

【0118】

また、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法によれば、ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーを溶解する溶媒に溶解可能な有酸性基高分子、例えば、当該有酸性基高分子1gあたりに $3 \times 10^{-3}$ mol以上の酸性基を有する高分子を使用するので、相溶化が容易に進行する。このため、相溶化高分子を容易かつ簡便に得ることができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の全体概略斜視図である。

【図2】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法のフローチャートである。

【図3】

実施例1、2および比較例の各ディスク状薄膜成形体における有酸性基高分子の保持率と、150℃におけるプロトン伝導度を示す図表である。

【符号の説明】

10…プロトン伝導性高分子固体電解質

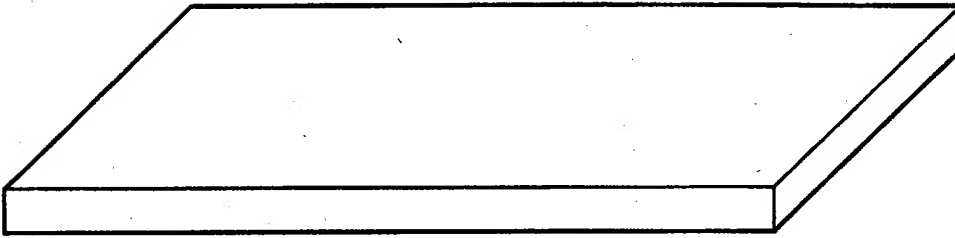


【書類名】 図面

【図 1】

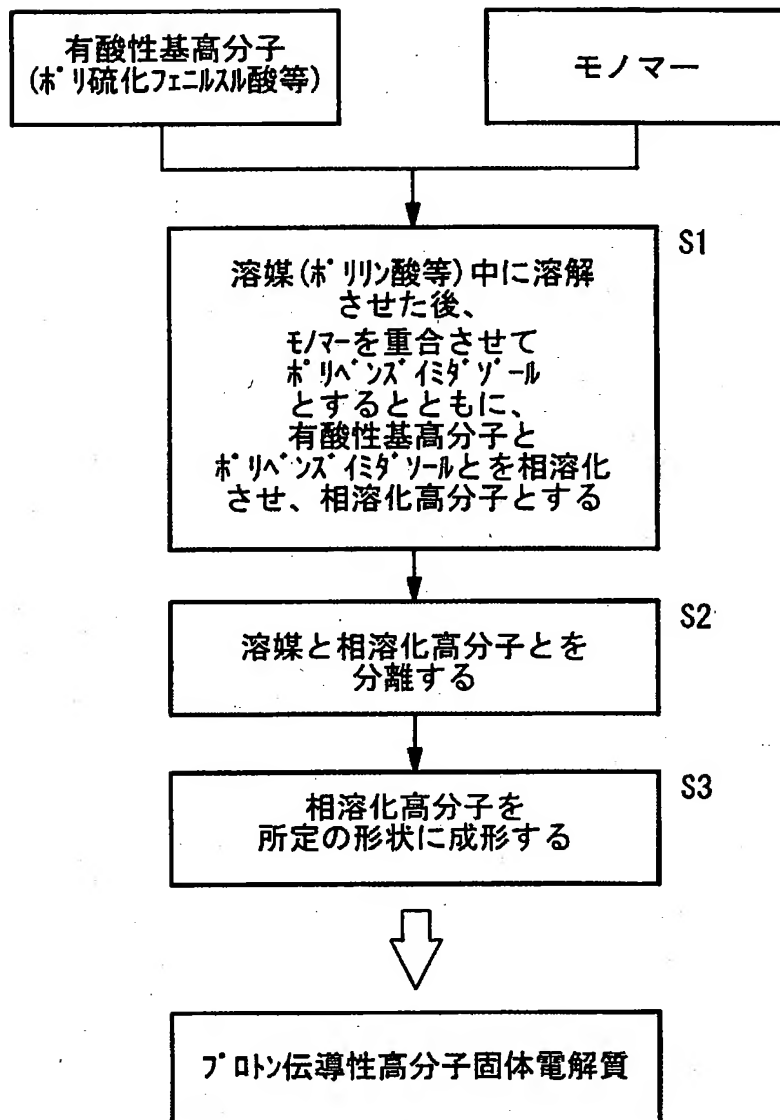
FIG. 1

10



【図 2】

FIG. 2



【図 3】

FIG. 3

	NH基 1 mol に対する スルホン酸基の モル数	有酸性基高分子 保持率 (%)	150°C における プロトン伝導度 ( $\times 10^{-6} \text{S/cm}$ )
実施例1	3	83.4	2.5
実施例2	5	71.3	2.1
比較例	—	35.1	2.5

【書類名】要約書

【要約】

【課題】プロトン伝導に寄与する有酸性基高分子が液体中に溶出することを抑制する。

【解決手段】ポリベンズイミダゾールを生成するモノマーをポリリン酸に溶解する。この溶液に、例えば、ポリ硫化フェニレンスルホン酸（有酸性基高分子）をさらに溶解する。この際、有酸性基高分子とモノマーとは、酸-塩基相互作用によって互いに吸着し合う。この状態下で、モノマーを脱水縮合等によって重合させれば、ポリベンズイミダゾールが合成されるとともに、該ポリベンズイミダゾールと有酸性基高分子とが相溶化して相溶化高分子が生成する。これを固体として析出させ、ポリリン酸から分離すれば、相溶化高分子が得られるに至る。これを所定の形状に成形することによって、最終製品としてのプロトン伝導性高分子固体電解質10が作製される。

【選択図】図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名 本田技研工業株式会社